

202KU06
BG**METHOD FOR REMOVAL OF NOX AND N2O**

Patent number: WO0151181
Publication date: 2001-07-19
Inventor: SCHWEFER MEINHARD (DE); SZONN ERICH (DE);
TUREK THOMAS (DE)
Applicant: SCHWEFER MEINHARD (DE); SZONN ERICH (DE);
KRUPP UHDE GMBH (DE); TUREK THOMAS (DE)
Classification:
- **international:** B01D53/86; B01J29/06
- **european:** B01D53/86F2D; B01D53/86F2C; B01J29/072
Application number: WO2001EP00156 20010109
Priority number(s): DE20001001539 20000114

Also published as:

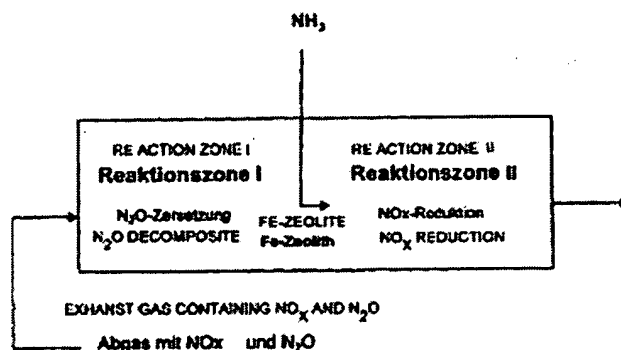
US2003143141 (A1)
DE10001539 (A1)
CA2397250 (A1)

Cited documents:

WO0048715
GB1473883
US4571329
FR2773144
EP0756891
more >>

Abstract of WO0151181

A device and method for the reduction of NO_x and N₂O content in process gases and exhaust gases are disclosed. The device comprises at least one catalyst bed, containing a catalyst, with essentially one, or several, iron-loaded zeolites and two reaction zones, whereby the first zone (Reaction zone I) serves for the decomposition of N₂O and in the second zone (Reaction zone II) NO_x is reduced. A device for the introduction of NH₃ gas is situated between the first and second zones.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
19. Juli 2001 (19.07.2001)

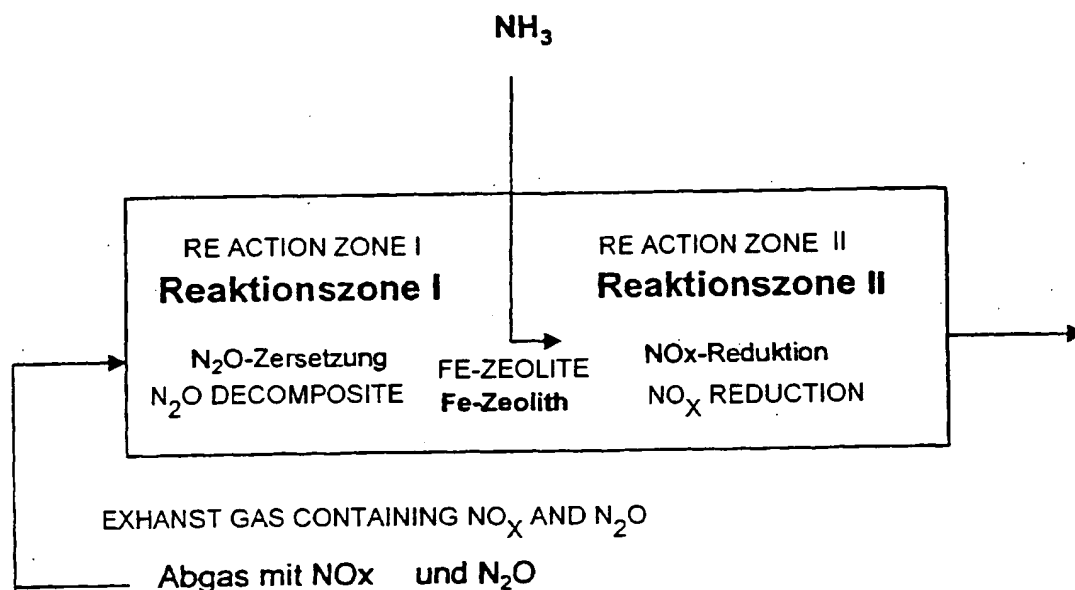
PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/51181 A1(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01D 53/86.**
B01J 29/06(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP01/00156**(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Januar 2001 (09.01.2001)(25) Einreichungssprache: **Deutsch**(26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**(30) Angaben zur Priorität:
100 01 539.5 14. Januar 2000 (14.01.2000) **DE**(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **KRUPP UHDE GMBH [DE/DE];** Friedrich-Uhde-
Strasse 15, 44141 Dortmund (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHWEFER, Mein-**
hard [DE/DE]; Frensdorffstrasse 8, 44141 Dortmund
(DE). **SZONN, Erich [DE/DE];** Fuchsweg 5, 58454
Witten (DE). **TUREK, Thomas [DE/DE];** Mathystrasse
35, 76133 Karlsruhe (DE).(74) Anwalt: **ACKERMANN, Joachim;** Postfach 11 13 26,
60048 Frankfurt am Main (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): **AE, AG, AL, AM, AT,**
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU,
CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: **METHOD FOR REMOVAL OF NOX AND N2O**(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR BESEITIGUNG VON NOX UND N2O**(57) Abstract: A device and method for the reduction of NO_x and N₂O content in process gases and exhaust gases are disclosed. The device comprises at least one catalyst bed, containing a catalyst, with essentially one, or several, iron-loaded zeolites and two reaction zones, whereby the first zone (Reaction zone I) serves for the decomposition of N₂O and in the second zone (Reaction zone II) NO_x is reduced. A device for the introduction of NH₃ gas is situated between the first and second zones.(57) Zusammenfassung: Beschrieben werden eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Minderung des Gehalts von NO_x und N₂O in Prozessgasen und Abgasen. Die Vorrichtung umfasst mindestens ein Katalysatorbett enthaltend einen Katalysator, welcher im wesentlichen einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält, und zwei Reaktionszonen, wobei die erste Zone (Reaktionszone I) zum Abbau von N₂O dient und in der zweiten Zone (Reaktionszone II) NO_x reduziert wird und sich zwischen der ersten und zweiten Zone eine Vorrichtung zur Einbringung von NH₃-Gas befindet.



(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Beschreibung

5

Verfahren zur Beseitigung von NO_x und N₂O

10

15

Bei vielen Prozessen, wie z.B. Verbrennungsprozessen oder bei der industriellen Herstellung von Salpetersäure resultiert ein mit Stickstoffmonoxid NO, Stickstoffdioxid NO₂ (zusammen bezeichnet als NO_x) sowie Lachgas N₂O beladenes Abgas. Während NO und NO₂ seit langem als Verbindungen mit ökotoxischer Relevanz bekannt sind (Saurer Regen, Smog-Bildung) und weltweit Grenzwerte für deren maximal zulässige Emissionen festgelegt sind, rückt in den letzten Jahren in zunehmenden Maße auch Lachgas in den Focus des Umweltschutzes, da dieses in nicht unerheblichem Maße zum Abbau von stratosphärischem Ozon und zum Treibhauseffekt beiträgt. Es besteht daher aus Gründen des Umweltschutzes ein dringender Bedarf an technischen Lösungen, die Lachgasemissionen zusammen mit den NO_x-Emissionen zu beseitigen.

20

Zur separaten Beseitigung von N₂O einerseits und andererseits sind bereits zahlreiche Möglichkeiten bekannt.

25

Bei der NO_x-Reduktion ist die selektive katalytische Reduktion (SCR) von NO_x mittels Ammoniak in Gegenwart vanadiumhaltiger TiO₂-Katalysatoren hervorzuheben (vgl. etwa G. Ertl, H. Knözinger J. Weitkamp: Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 4, Seiten 1633-1668, VCH Weinheim (1997)). Diese kann je nach Katalysator bei Temperaturen von ca. 150°C bis ca. 450°C ablaufen und ermöglicht einen NO_x-Abbau von mehr als 90%. Sie ist die meist genutzte Variante der NO_x-Minderung aus Abgasen industrieller Prozesse.

30

Auch auf Basis von Zeolith-Katalysatoren finden sich Verfahren zur Reduktion von NO_x, die unter Verwendung verschiedenster Reduktionsmittel ablaufen. Neben Cu-ausgetauschten Zeolithen (vergl. z.B. EP-A-0914866) scheinen vor allem eisenhaltige Zeolithe für praktische Anwendung von Interesse.

So beansprucht US-A- 4,571,329 ein Verfahren zur Reduktion von NO_x in einem Gas, welches zu mindestens 50% aus NO_2 besteht, mittels Ammoniak in Gegenwart eines Fe-Zeolithen. Das Verhältnis von NH_3 zu NO_2 beträgt mindestens 1.3. Gemäß des hier beschriebenen Verfahrens sollen NO_x -enthaltende Gase mit Ammoniak reduziert werden, ohne daß es zur Bildung von N_2O als Nebenprodukt kommt.

US 5,451,387 beschreibt ein Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion von NO_x mit NH_3 über eisenausgetauschten Zeolithen, welches bei Temperaturen um 400°C arbeitet.

Im Unterschied zur NO_x - Minderung in Abgasen, die seit vielen Jahren in der Technik etabliert ist, existieren zur N_2O -Beseitigung nur wenige technische Prozesse, die zumeist auf einen thermischen oder katalytischen Abbau des N_2O abzielen. Eine Übersicht über die Katalysatoren, deren prinzipielle Eignung zum Abbau und zur Reduktion von Lachgas nachgewiesen wurde, gibt Kapteijn et al. (Kapteijn F. et al., Appl. Cat. B: Environmental 9 (1996) 25-64).

Als besonders geeignet erscheinen wiederum Fe- und Cu-Zeolith-Katalysatoren, die entweder eine reine Zersetzung des N_2O in N_2 und O_2 bewirken (US-A-5,171,553), oder auch zur katalytischen Reduktion des N_2O mit Hilfe von NH_3 oder Kohlenwasserstoffen zu N_2 und H_2O bzw. CO_2 dienen.

So wird in JP-A-07 060 126 ein Verfahren zur Reduktion von N_2O mit NH_3 in Gegenwart von eisenhaltigen Zeolithen vom Pentasil-Typ bei Temperaturen von 450°C beschrieben. Der mit diesem Verfahren erreichbare N_2O -Abbau liegt bei 71%.

Mauvezin et al. geben in Catal. Lett. 62 (1999) 41-44 eine diesbezügliche Übersicht über die Eignung verschiedener, eisenausgetauschter Zeolithe vom Typ MOR, MFI, BEA, FER, FAU, MAZ und OFF. Danach kann eine mehr als 90%ige N_2O -Reduktion durch NH_3 -Zugabe unterhalb von 500°C nur im Falle von Fe-BEA erreicht werden.

Aus Gründen der Einfachheit und Wirtschaftlichkeit ist ein einstufiges Verfahren, d.h. die Verwendung eines einzigen Katalysators zur Reduktion sowohl von NO_x als auch von N_2O , besonders erstrebenswert.

Die Reduktion von NO_x mit Ammoniak kann in Gegenwart von Fe-Zeolithen zwar bei Temperaturen unter 400°C ablaufen, für die N_2O -Reduktion sind jedoch, wie erwähnt, im allgemeinen Temperaturen $>500^\circ\text{C}$ erforderlich.

5 Dies ist nicht nur deshalb nachteilig, weil die Aufheizung der Abgase auf diese Temperaturen einen Mehrverbrauch an Energie bedeutet, sondern vor allem deshalb, da die eingesetzten Zeolith-Katalysatoren unter diesen Bedingungen in Gegenwart von Wasserdampf nicht alterungsstabil sind.

10 In neueren Veröffentlichungen wird deshalb die Reduktion von N_2O und NO_x in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen unter Verwendung von eisenhaltigen Zeolithen als Katalysator beschrieben, wobei zwar die Reduktionstemperatur für N_2O auf Temperaturen $<450^\circ\text{C}$ abgesenkt werden kann, für die NO_x -Reduktion aber nur mäßige Umsätze (maximal $<50\%$) erreicht werden (Kögel et al., J. Catal. 182
15 (1999)).

In einer jüngsten Patentanmeldung (JP-A- 09 000 884) wird die gleichzeitige Verwendung von Ammoniak und Kohlenwasserstoffen beansprucht. Die Kohlenwasserstoffe reduzieren hier selektiv das im Abgas enthaltene N_2O , während
20 die NO_x -Reduktion durch den zugesetzten Ammoniak bewirkt wird. Der gesamte Prozeß kann bei Temperaturen $<450^\circ\text{C}$ betrieben werden. Allerdings entsteht durch Reaktion des N_2O mit dem Kohlenwasserstoff in nicht unerheblichen Mengen giftiges Kohlenmonoxid, welches eine Nachreinigung des Abgases erforderlich macht. Um die Bildung von CO weitestgehend zu vermeiden, wird vorgeschlagen,
25 einen nachgeschalteten Pt/Pd-Katalysator zu verwenden.

Eine zusätzlich Dotierung des eisenhaltigen Zeolith-Katalysators mit Pt ist aus Kögel et al., Chemie Ingenieur Technik 70 (1998) 1164 bekannt.

30 Die ältere, nicht vorveröffentlichte WO-A-00/48715 beschreibt ein Verfahren, bei dem ein Abgas, welches NO_x und N_2O enthält, bei Temperaturen zwischen 200 und 600°C über einen Eisen-Zeolith-Katalysator vom Typ Beta geleitet wird, wobei das Abgas außerdem NH_3 in einem Mengenverhältnis zwischen $0,7$ und $1,4$ bezogen auf die Gesamtmenge an NO_x und N_2O enthält. NH_3 dient hier als Reduktionsmittel

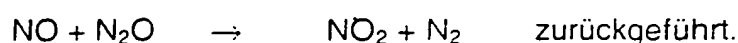
sowohl für NO_x als auch für N₂O. Das Verfahren arbeitet zwar als einstufiges Verfahren bei Temperaturen von kleiner als 500°C, besitzt aber wie die vorgenannten Verfahren den prinzipiellen Nachteil, dass zur Beseitigung des N₂O Gehaltes eine in etwa äquimolare Menge an Reduktionsmittel (hier NH₃) benötigt wird.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein einfaches, aber wirtschaftliches Verfahren, bei dem nach Möglichkeit nur ein Katalysator verwendet wird, zur Verfügung zu stellen, das gute Umsätze sowohl für den NO_x- als auch für den N₂O- Abbau liefert, sich durch einen minimalen Verbrauch an Reduktionsmittel auszeichnet und bei dem keine weiteren ökologisch bedenklichen Nebenprodukte generiert werden.

Die Aufgabe wird durch die vorliegende Erfindung gelöst. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Minderung des Gehalts von NO_x und N₂O in Prozeßgasen und Abgasen, wobei das Verfahren in Gegenwart eines Katalysators, vorzugsweise eines einzigen Katalysators, welcher im wesentlichen einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält, durchgeführt wird, und das N₂O und NO_x enthaltende Gas zur Entfernung von N₂O in einem ersten Schritt in einer Reaktionszone I bei einer Temperatur <500 °C über den Katalysator geleitet wird und der resultierende Gasstrom in einem zweiten Schritt in einer Reaktionszone II weiter über den Eisen-Zeolith-Katalysator geführt wird, wobei dem Gasstrom ein Anteil NH₃ zugesetzt wird, ausreichend zur Reduktion des NO_x (vgl. Abbildung 1).

Das Erreichen einer solch niedrigen Zersetzungstemperatur für N₂O ist durch die Gegenwart von NO_x bedingt. Es wurde gefunden, daß NO_x als aktivierendes Agens den N₂O-Abbau in Gegenwart von eisenhaltigen Zeolithen beschleunigt.

Für stöchiometrische Mengen an N₂O und NO ist dieser Effekt von Kapteijn F.; Mul, G.; Marban, G.; Rodriguez-Mirasol, J.; Moulijn, J.A., Studies in Surface Science and Catalysis 101 (1996) 641-650, beschrieben und wird auf die Umsetzung von N₂O mit NO gemäß



Da aber jetzt gefunden wurde, dass eisenhaltige Zeolithe auch den Zerfall des gebildeten NO_2 gemäß



katalysieren, sind auch unterstöchiometrische Mengen an NO_x ausreichend zur Beschleunigung des N_2O -Abbaus. Ein Effekt, der sich mit zunehmender Temperatur deutlich verstärkt.

Bei Verwendung von anderen Katalysatoren erfolgt keine kokatalytische Wirkungsweise von NO auf den N_2O -Abbau.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es, sowohl die Zersetzung von N_2O , als auch die Reduktion von NO_x bei einer einheitlich niedrigen Betriebstemperatur durchzuführen, was mit den im Stand der Technik beschriebenen Verfahren bis dahin nicht möglich war.

Durch Verwendung von eisenhaltigen Zeolithen, vorzugsweise solchen vom MFI-Typ, insbesondere Fe-ZSM-5, erfolgt der Abbau von N_2O gemäß obigen Reaktionsgleichungen in Gegenwart von NO_x bereits bei solchen Temperaturen bei denen eine Zersetzung von N_2O ohne NO_x überhaupt nicht stattfinden würde.

Nach Verlassen der ersten Reaktionszone liegt der Gehalt an N_2O nach dem erfindungsgemäßen Verfahren im Bereich von 0 bis 200 ppm, vorzugsweise im Bereich von 0 bis 100 ppm, insbesondere im Bereich von 0 bis 50 ppm.

In einer weiteren Ausgestaltung betrifft die Erfindung eine Vorrichtung zur Minderung des Gehalts von NO_x und N_2O in Prozeßgasen und Abgasen, umfassend mindestens ein Katalysatorbett enthaltend einen Katalysator, welcher im wesentlichen einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält und zwei Reaktionszonen, wobei die erste Zone (Reaktionszone I) zum Abbau von N_2O dient und in der zweiten Zone (Reaktionszone II) NO_x reduziert wird und sich zwischen der ersten und zweiten Zone eine Vorrichtung zur Einbringung von NH_3 -Gas befindet (vgl. Abbildungen 1 und 2).

Die Ausführung des Katalysatorbettes ist im Sinne der Erfindung frei gestaltbar. Sie kann beispielsweise in Form eines Röhrenreaktors oder Radialkorbreaktors erfolgen. Auch eine räumliche Trennung der Reaktionszonen, wie in Abb. 2 wiedergegeben entspricht dem Sinne der Erfindung.

Erfindungsgemäß verwendete Katalysatoren enthalten im wesentlichen, vorzugsweise > 50 Gew%, insbesondere > 70 Gew.% eines oder mehrerer mit Eisen beladener Zeolithe. So kann beispielsweise neben einem Fe-ZSM-5 Zeolith ein weiterer Eisen enthaltender Zeolith, wie z.B. ein eisenhaltiger Zeolith des MFI-, oder MOR-Typs, in dem erfindungsgemäß verwendeten Katalysator enthalten sein. Darüberhinaus kann der erfindungsgemäß verwendete Katalysator weitere dem Fachmann bekannte Zusatzstoffe, wie z.B. Bindemittel enthalten. Erfindungsgemäß verwendete Katalysatoren basieren vorzugsweise auf Zeolithen, in die durch einen Festkörper-Ionenaustausch Eisen eingebracht wurde. Üblicherweise geht man hierfür von den kommerziell erhältlichen Ammonium-Zeolithen (z.B. NH_4 -ZSM-5) und den entsprechenden Eisensalzen (z.B. $\text{FeSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$) aus und mischt diese auf mechanischem Wege intensiv miteinander in einer Kugelmühle bei Raumtemperatur. (Turek et al.; Appl. Catal. 184, (1999) 249-256; EP-A-0 955 080). Auf diese Literaturstellen wird hiermit ausdrücklich Bezug genommen. Die erhaltenen Katalysatorpulver werden anschließend in einem Kammerofen an der Luft bei Temperaturen im Bereich von 400 bis 600 °C kalziniert. Nach dem Kalzinieren werden die eisenhaltigen Zeolithe in destilliertem Wasser intensiv gewaschen und nach Abfiltrieren des Zeolithen getrocknet. Abschließend werden die so erhaltenen eisenhaltigen Zeolithe mit den geeigneten Bindemitteln versetzt und gemischt und beispielsweise zu zylindrischen Katalysatorkörpern extrudiert. Als Bindemittel eignen sich alle üblicherweise verwendeten Binder, die gebräuchlichsten sind hierbei Aluminiumsilikate wie z.B. Kaolin.

Gemäß der vorliegenden Erfindung sind die verwendbaren Zeolithe mit Eisen beladen. Der Eisengehalt kann dabei bezogen auf die Masse an Zeolith bis zu 25% betragen, vorzugsweise jedoch 0,1 bis 10%. Vorzugsweise sind der oder die im Katalysator enthaltenen mit Eisen beladenen Zeolithe vom Typ MFI, BEA, FER, MOR und/oder MEL.

Genaue Angaben zum Aufbau oder Struktur dieser Zeolithe werden im Atlas of Zeolithe Structure Types. Elsevier. 4th revised Edition 1996, gegeben, auf den hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird. Erfindungsgemäß bevorzugte Zeolithe sind vom MFI (Pentasil)- oder MOR (Mordenit)-Typ. Insbesondere bevorzugt sind Zeolithe vom Fe-ZSM-5 Typ.

Die Reaktionszone I und Reaktionszone II können sowohl räumlich miteinander verbunden sein, wie dies in Abbildung 1 dargestellt ist, so daß das mit Stickoxiden beladene Gas kontinuierlich über den Katalysator geleitet wird, als auch räumlich voneinander getrennt sein, wie dies aus Abbildung 2 hervorgeht.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kommen in den Reaktionszonen I und II eisenhaltige Zeolithe zum Einsatz. Dabei kann es sich um unterschiedliche Katalysatoren in den jeweiligen Zonen oder bevorzugt um den gleichen Katalysator handeln.

Bei einer räumlichen Trennung bei der Reaktionszonen ist es möglich, die Temperatur der zweiten Zone bzw. des hierin eintretenden Gastromes durch Wärmeabfuhr oder -zufuhr so einzustellen, daß sie niedriger oder höher als die der ersten Zone ist.

Die Temperatur der Reaktionszone I, in der das Lachgas abgebaut wird, liegt erfindungsgemäß < 500 °C, vorzugsweise im Bereich von 350 bis 500°C. Die Temperatur der Reaktionszone II entspricht bevorzugt der der Reaktionszone I.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen bei einem Druck im Bereich von 1 bis 50 bar, vorzugsweise 1 bis 25 bar durchgeführt. Die Einspeisung des NH₃-Gases zwischen der Reaktionszone I und II, d.h. hinter der Reaktionszone I und vor der Reaktionszone II, erfolgt durch eine geeignete Vorrichtung, wie z.B. einem entsprechenden Druckventil oder entsprechend ausgestalteten Düsen.

Das mit Stickstoffoxiden beladene Gas wird üblicherweise mit einer Raumgeschwindigkeit von 2 bis 200.000 h⁻¹, vorzugsweise 5.000 bis 100.000 h⁻¹

bezogen auf das addierte Katalysatorvolumen beider Reaktionszonen über den Katalysator geleitet.

Der Wassergehalt des Reaktionsgases liegt vorzugsweise im Bereich von <25 Vol.%, insbesondere im Bereich <15 Vol.%. Ein niedriger Wassergehalt ist im allgemeinen zu bevorzugen.

Für die NO_x-Reduktion in der Reaktionszone II spielt ein hoher Wassergehalt eine untergeordnete Rolle, da hier bereits bei relativ niedrigen Temperaturen hohe NO_x-Abbauraten erzielt werden.

In der Reaktionszone I wird im allgemeinen eine relativ niedrige Wasserkonzentration bevorzugt, da ein sehr hoher Wassergehalt hohe Betriebstemperaturen (z.B. >500°C) erforderlich machen würde. Diese könnte je nach eingesetztem Zeolithtyp und Betriebsdauer die hydrothermalen Stabilitätsgrenzen des Katalysators überschreiten. Allerdings spielt hier der NO_x-Gehalt eine entscheidende Rolle, da dieser wie in der prioritätsgleichen, nicht vorveröffentlichten Deutschen Anmeldung 100 01 540.9 beschrieben ist, die Desaktivierung durch Wasser aufheben kann.

Auch die Anwesenheit von CO₂ sowie von anderen desaktivierenden Bestandteilen des Reaktionsgases, die dem Fachmann bekannt sind, sollten nach Möglichkeit minimiert werden, da sich diese negativ auf den N₂O-Abbau auswirken würden.

All diese Einflußfaktoren, sowie die gewählte Katalysatorbelastung d.h. Raumgeschwindigkeit sind bei der Wahl der geeigneten Betriebstemperatur der Reaktionszonen zu berücksichtigen. Dem Fachmann ist der Einfluß dieser Faktoren auf die N₂O-Abbaugeschwindigkeit bekannt und er wird sie gemäß seines Fachwissens berücksichtigen.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es N₂O und NO_x bei Temperaturen <500°C, vorzugsweise <450°C zu N₂, O₂ und H₂O abzubauen, ohne Bildung von ökologisch bedenklichen Nebenprodukten, wie z.B. giftigen Kohlenmonoxid, das wiederum entfernt werden müßte. Das Reduktionsmittel NH₃ wird dabei für die

Reduktion von NO_x verbraucht, nicht aber oder nur unwesentlich für den Abbau von N_2O .

Die mit dem vorliegenden Verfahren erzielbaren Umsätze für N_2O und NO_x sind > 80%, vorzugsweise > 90%. Das Verfahren ist damit hinsichtlich seiner Leistungsfähigkeit, d.h. der erzielbaren Umsatzgrade des N_2O und NO_x Abbaus, sowie hinsichtlich der Betriebs- und Investitionskosten dem Stand der Technik deutlich überlegen.

Die Erfindung wird durch das nachfolgende Beispiel erläutert:

Als Katalysator wurde ein mit Eisen beladener Zeolith vom Typ ZSM-5 eingesetzt. Die Herstellung des Fe-ZSM-5-Katalysators erfolgte durch Festkörper-Ionentausch ausgehend von einem kommerziell verfügbaren Zeolith in Ammonium-Form (ALSI-PENTA, SM27). Detaillierte Angaben zur Präparation können entnommen werden aus: M. Rauscher, K. Kesore, R. Mönning, W. Schwieger, A. Tißler, T. Turek: Preparation of highly active Fe-ZSM-5 catalyst through solid state ion exchange for the catalytic decomposition of N_2O . in Appl. Catal. 184 (1999) 249-256.

Die Katalysatorpulver wurden an der Luft für 6h bei 823K kalziniert, gewaschen und über Nacht bei 383K getrocknet. Nach Zusatz entsprechender Binder folgte die Extrusion zu zylindrischen Katalysatorkörpern, welche zu einem Granulat mit einer Korngröße von 1-2 mm gebrochen wurden.

Als Vorrichtung zur Minderung des NO_x - und N_2O -Gehaltes kamen zwei hintereinander geschaltete Rohrreaktoren zum Einsatz, welche jeweils mit einer solchen Menge an obigem Katalysator befüllt waren, daß bezogen auf den eintretenden Gasstrom jeweils eine Raumgeschwindigkeit von 10.000 h^{-1} resultierte. Zwischen den beiden Reaktionszonen erfolgt die Zugabe von NH_3 -Gas. Die Betriebstemperatur der Reaktionszonen wurde durch Beheizung eingestellt. Die Analyse des in die Vorrichtung ein- und austretenden Gasstroms erfolgte mit Hilfe eines FTIR-Gasanalysators.

Bei Eingangskonzentrationen von 1.000 ppm N_2O , 1.000 ppm NO_x , 2.500 ppm H_2O und 2,5 %vol O_2 in N_2 und einer intermediären Zugabe von NH_3 resultierten bei einer einheitlichen Betriebstemperatur von 400°C die in der folgenden Tabelle aufgelisteten Umsatzergebnisse für N_2O , NO_x und NH_3

5

Tabelle

	Eingangskonzentration	Austrittskonzentration	Umsatz
N_2O	1.000 ppm	39 ppm	96,1 %
NO_x (x=1-2)	1.000 ppm	78 ppm	92,2 %
NH_3	1.200 ppm ¹⁾	0 ppm	100 %

¹⁾ zugegeben zwischen erster und zweiter Reaktionszone

10

Patentansprüche:

1. Vorrichtung zur Minderung des Gehalts von NO_x und N_2O in Prozeßgasen und Abgasen, umfassend mindestens ein Katalysatorbett enthaltend einen Katalysator, welcher im wesentlichen einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält, und zwei Reaktionszonen, wobei die erste Zone (Reaktionszone I) zum Abbau von N_2O dient und in der zweiten Zone (Reaktionszone II) NO_x reduziert wird und sich zwischen der ersten und zweiten Zone eine Vorrichtung zur Einbringung von NH_3 -Gas befindet.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Reaktionszone I und Reaktionszone II gleiche Katalysatoren verwendet werden.
3. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionszone I und Reaktionszone II räumlich getrennt sind.
4. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionszone I und Reaktionszone II räumlich miteinander verbunden sind.
5. Vorrichtung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die im Katalysator enthaltenen mit Eisen beladenen Zeolithe vom Typ MFI, BEA, FER, MOR und/oder MEL sind.
6. Vorrichtung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die mit Eisen beladenen Zeolithe vom Typ MFI sind.
7. Vorrichtung nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß, der Zeolith ein Fe-ZSM-5 ist.
8. Verfahren zur Minderung des Gehalts von NO_x und N_2O in Prozeßgasen und Abgasen wobei das Verfahren in Gegenwart eines Katalysators, welcher im wesentlichen einen oder mehrere mit Eisen beladene Zeolithe enthält, durchgeführt wird, und das N_2O und NO_x enthaltende Gas zur Entfernung von

N₂O in einem ersten Schritt in einer Reaktionszone I zur Entfernung von N₂O bei einer Temperatur < 500 °C über den Katalysator geleitet wird und der resultierende Gasstrom in einem zweiten Schritt in einer Reaktionszone II weiter über einen eisenhaltigen Zeolith-Katalysator geführt wird, wobei dem Gasstrom ein Anteil NH₃ zugesetzt wird, ausreichend zur Reduktion des NO_x.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß in Reaktionszone I und II der gleiche Katalysator verwendet wird.
10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die im Katalysator enthaltenen mit Eisen beladenen Zeolithe vom Typ MFI, BEA, FER, MOR und/oder MEL sind.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der mit Eisen beladene Zeolith vom Typ MFI ist.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Zeolith ein Fe-ZSM-5 ist.
13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionszonen I und II räumlich voneinander getrennt sind.
14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionszonen I und II räumlich miteinander verbunden sind.
15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren bei einem Druck im Bereich von 1 bis 50 bar durchgeführt wird.
16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß N₂O- und NO_x-Umsätze > 80 % erreicht werden.

Abbildung 1

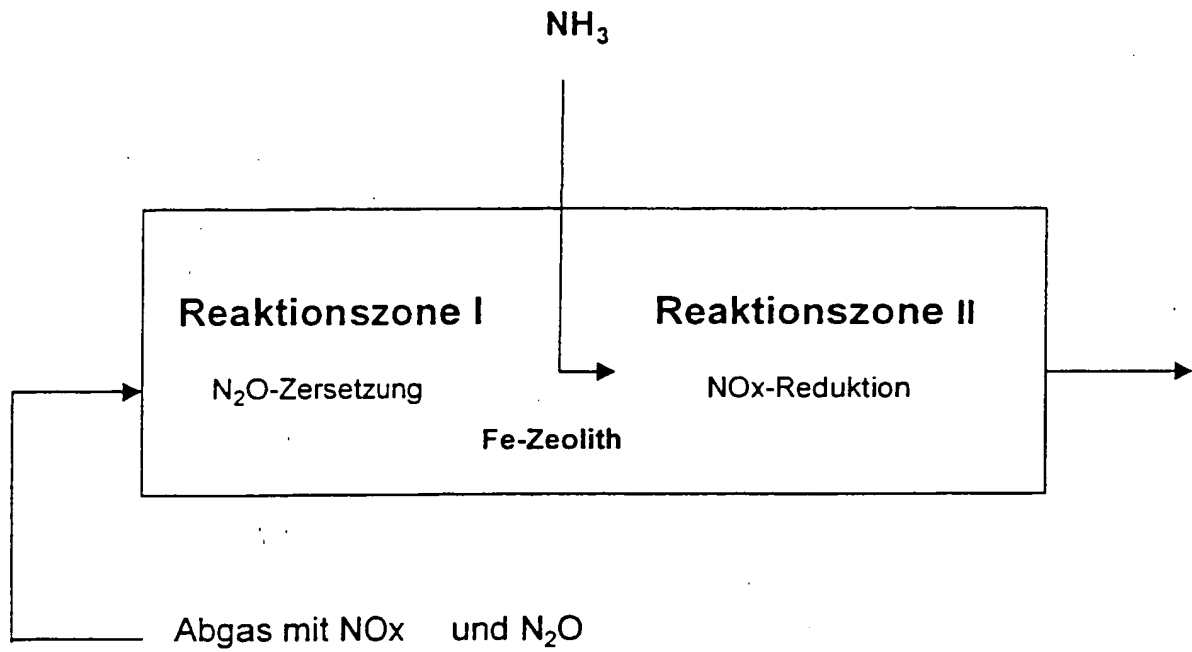
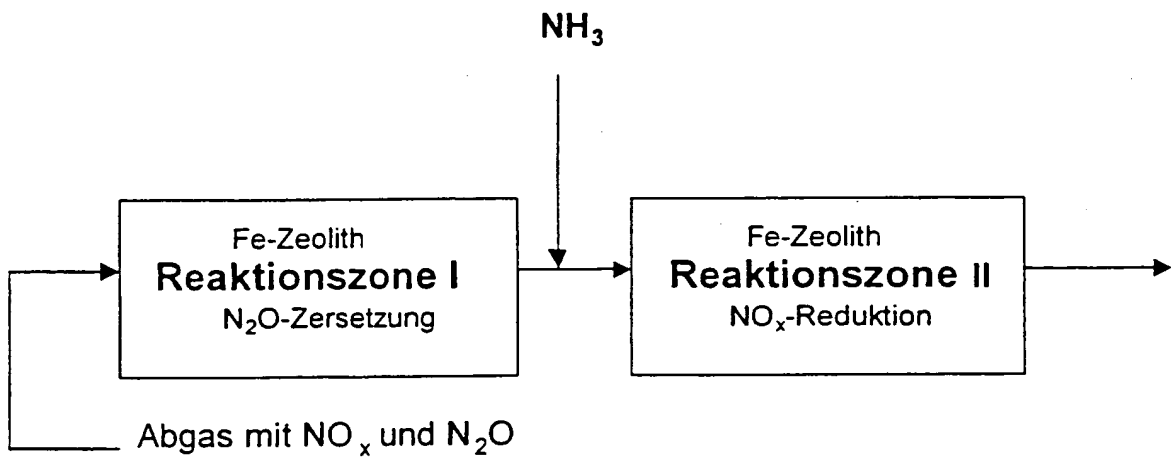


Abbildung 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Appl. No.

PCT/EP 01/00156

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 B01D53/86 B01J29/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01D B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 00 48715 A (COQ BERNARD ; DELAHAY GERARD (FR); GRANDE PAROISSE SA (FR); MAUVEZI) 24 August 2000 (2000-08-24) cited in the application page 1, line 27-31 page 3, line 7-9; claim 1; figures 1, 2B2, 3C; examples 4, 4BIS	8-12, 14-16
X	GB 1 473 883 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO; HITACHI LTD; BABCOCK HITACHI KK) 18 May 1977 (1977-05-18) page 2, line 31-92 page 3, line 46-92; claims 1, 4	8, 9, 14-16

-/--



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *g* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 April 2001

Date of mailing of the international search report

02/05/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Maremonti, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern: al Application No

PCT/EP 01/00156

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
X	US 4 571 329 A (KATO YASUYOSHI ET AL) 18 February 1986 (1986-02-18) cited in the application column 1, line 7-14 column 3, line 43 -column 4, line 49 column 6, line 6-17 column 7, line 17 -column 8, line 31; claim 1; figures 4-6 ---	8-10, 14-16
Y	FR 2 773 144 A (GRANDE PAROISSE SA) 2 July 1999 (1999-07-02) page 2, line 21 -page 3, line 2 page 5, line 5 -page 6, line 19; claims 4,5; examples 2,3,III,IV ---	1-16
Y	EP 0 756 891 A (CORNING INC) 5 February 1997 (1997-02-05) page 2, line 29-34 page 3, line 50-58; claims 1-3; figures 1-4; example 1 ---	1-16
A	KAPTEIJN F ET AL: "KINETIC ANALYSIS OF THE DECOMPOSITION OF NITROUS OXIDE OVER ZSM-5 CATALYSTS" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, vol. 167, 1997, pages 256-265, XP000979359 ISSN: 0021-9517 the whole document ---	1-16
A	EP 0 299 294 A (BASF AG) 18 January 1989 (1989-01-18) the whole document -----	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No

PCT/EP 01/00156

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 0048715	A	24-08-2000	FR 2789911 A		25-08-2000
			AU 2677100 A		04-09-2000
GB 1473883	A	18-05-1977	JP 50057946 A		20-05-1975
			DE 2434416 A		13-02-1975
			FR 2237678 A		14-02-1975
			IT 1017134 B		20-07-1977
US 4571329	A	18-02-1986	NONE		
FR 2773144	A	02-07-1999	AU 1764299 A		26-07-1999
			BR 9814593 A		17-10-2000
			CN 1283132 T		07-02-2001
			WO 9934901 A		15-07-1999
EP 0756891	A	05-02-1997	JP 9103653 A		22-04-1997
EP 0299294	A	18-01-1989	DE 3723072 A		19-01-1989
			DE 3871447 A		02-07-1992

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: .ales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00156

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01D53/86 B01J29/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 B01D B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	WO 00 48715 A (COQ BERNARD ;DELAHAY GERARD (FR); GRANDE PAROISSE SA (FR); MAUVEZI) 24. August 2000 (2000-08-24) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 27-31 Seite 3, Zeile 7-9; Anspruch 1; Abbildungen 1,2B2,3C; Beispiele 4,4BIS	8-12, 14-16
X	GB 1 473 883 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO;HITACHI LTD; BABCOCK HITACHI KK) 18. Mai 1977 (1977-05-18) Seite 2, Zeile 31-92 Seite 3, Zeile 46-92; Ansprüche 1,4 --- -/--	8,9, 14-16

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung, nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. April 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/05/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Maremonti, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Intern: ales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00156

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICHE GESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 571 329 A (KATO YASUYOSHI ET AL) 18. Februar 1986 (1986-02-18) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 7-14 Spalte 3, Zeile 43 -Spalte 4, Zeile 49 Spalte 6, Zeile 6-17 Spalte 7, Zeile 17 -Spalte 8, Zeile 31; Anspruch 1; Abbildungen 4-6 ---	8-10, 14-16
Y	FR 2 773 144 A (GRANDE PAROISSE SA) 2. Juli 1999 (1999-07-02) Seite 2, Zeile 21 -Seite 3, Zeile 2 Seite 5, Zeile 5 -Seite 6, Zeile 19; Ansprüche 4,5; Beispiele 2,3,III,IV ---	1-16
Y	EP 0 756 891 A (CORNING INC) 5. Februar 1997 (1997-02-05) Seite 2, Zeile 29-34 Seite 3, Zeile 50-58; Ansprüche 1-3; Abbildungen 1-4; Beispiel 1 ---	1-16
A	KAPTEIJN F ET AL: "KINETIC ANALYSIS OF THE DECOMPOSITION OF NITROUS OXIDE OVER ZSM-5 CATALYSTS" JOURNAL OF CATALYSIS, ACADEMIC PRESS, DULUTH, MN, US, Bd. 167, 1997, Seiten 256-265, XP000979359 ISSN: 0021-9517 das ganze Dokument ---	1-16
A	EP 0 299 294 A (BASF AG) 18. Januar 1989 (1989-01-18) das ganze Dokument -----	1-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/00156

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 0048715	A	24-08-2000	FR	2789911 A	25-08-2000
			AU	2677100 A	04-09-2000
GB 1473883	A	18-05-1977	JP	50057946 A	20-05-1975
			DE	2434416 A	13-02-1975
			FR	2237678 A	14-02-1975
			IT	1017134 B	20-07-1977
US 4571329	A	18-02-1986	KEINE		
FR 2773144	A	02-07-1999	AU	1764299 A	26-07-1999
			BR	9814593 A	17-10-2000
			CN	1283132 T	07-02-2001
			WO	9934901 A	15-07-1999
EP 0756891	A	05-02-1997	JP	9103653 A	22-04-1997
EP 0299294	A	18-01-1989	DE	3723072 A	19-01-1989
			DE	3871447 A	02-07-1992

THIS PAGE BLANK (USPTO)